

Our Ref.: 003364.P039
Express Mail No. EM014064615US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK

In re application of:

KYOU-YOON SHEEM et al.

For: **NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR
RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND
METHOD OF PREPARING SAME**

8/19/00
#2
jc584 U.S. PTO
09/512394
02/24/00

REQUEST FOR PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

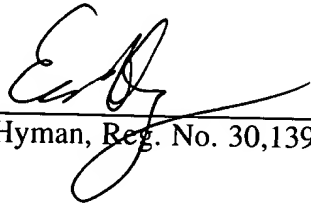
Dear Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely Korean patent Application No. 99-6099 filed on February 24, 1999 and Korean patent application No. 99-42681 filed October 4, 1999. Certified copies of the priority applications are enclosed herewith.

Respectfully submitted,

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN

Dated: 2/24/2000


Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

12400 Wilshire Boulevard
Seventh Floor
Los Angeles, California 90025
(310) 207-3800

584 U.S. PTO
09/512394



#2



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

출원 번호 : 특허출원 1999년 제 42681 호
Application Number

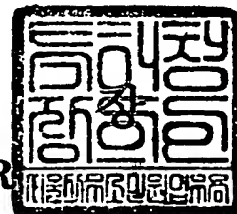
출원 년 월 일 : 1999년 10월 04일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)

2000 년 02 월 03 일

특 허 청

COMMISSIONER





919980003346



00240030000000000000

권 재	발	행	사	무	관	과	장
주민등록증확인 여부 :							

【서류명】 출원인 정보변경(경정) 신고서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 1998. 12. 07

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 이영필

【대리인코드】 9-1998-000334-6

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 성명(명칭)의 국문표기

【변경(경정)전】 삼성전관 주식회사

【변경(경정)후】 삼성에스디아이 주식회사

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 성명(명칭)의 영문표기

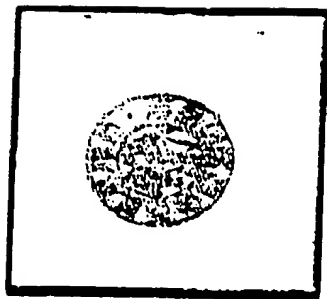
【변경(경정)전】 Samsung Display Devices Co., Ltd.

【변경(경정)후】 Samsung SDI Co., Ltd.

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 출원인인감

【변경(경정)후】 출원인인감



【취지】 특허법시행규칙 제9조· 실용신안법시행규칙 제27조· 의장법시행규칙 제28조
및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다.

대리인

이영필 (인)

【첨부서류】 1. 기타첨부서류_1봉[법인동기부등본]

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	1999. 10. 04
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그 제조 방법
【발명의 영문명칭】	NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREAPRING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성전관 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-000513-0
【대리인】	
【성명】	이상헌
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-000525-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	심규윤
【성명의 영문표기】	SHEEM, Kyou Yoon
【주민등록번호】	690216-1674819
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24-1번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김상진
【성명의 영문표기】	KIM, Sang Jin
【주민등록번호】	731029-1068515
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24-1번지
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 윤상영
【성명의 영문표기】 YOON, Sang Young
【주민등록번호】 640427-1912717
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24-1번지
【국적】 KR

【우선권주장】

【출원국명】 KR
【출원종류】 특허
【출원번호】 10-1999-0006099
【출원일자】 1999.02.24
【증명서류】 첨부

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김원호 (인) 대리인
 이상현 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	7 면	7,000 원
【우선권주장료】	1 건	26,000 원
【심사청구료】	15 항	589,000 원
【합계】		651,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장_1통

【요약서】

【요약】

리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법을 제공한다. 이 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 하나 이상의 결정질, 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물의 입자를 포함하는 코어 및 상기 코어 위에 도포되어 있으며, 전이 금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택되는 이종 원소를 포함하는 비정질 탄소계 물질을 포함하는 탄소 셀을 포함한다. 이 음극 활물질은 비정질 탄소 전구체와 전이 금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택되는 이종 원소를 포함하는 화합물을 혼합하고, 상기 혼합물을 유기 용매에 용해, 용융, 연화 또는 분산시켜서 비정질 탄소 전구체 용액을 제조한다. 이어서, 상기 비정질 탄소 전구체 용액으로 하나 이상의 결정질, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물의 입자를 코팅하여 제조된다. 또는, 상기 제조 방법에서, 코팅 단계와 동시에 입자를 조립하는 단계를 더욱 실시하여, 입자 하나 이상이 조립된 이차 입자를 포함하는 코어와 이 코어 위에 도포된 상기 이종 원소를 포함하는 비정질 탄소계 물질을 포함하는 탄소 셀로 형성된 음극 활물질을 제조할 수도 있다.

상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 가역 용량이 높고, 비가역 용량이 적다. 또한, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 고율 충방전 특성 및 수명 특성이 우수하다.

【대표도】

도 3

【색인어】

리튬이차전지, 음극활물질, 보론, 니켈, 실리콘

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그 제조 방법(NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREAPRING THE SAME)

【도면의 간단한 설명】

도 1는 비교예 1-3의 방법으로 제조된 음극 활물질의 시차열 분석 그래프.

도 2는 비교예 4의 방법으로 제조된 음극 활물질의 시차열 분석 그래프.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 활물질의 시차열 분석 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> [산업상 이용 분야]

<5> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 가역 용량이 높고, 비가역 용량이 적은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

<6> [종래 기술]

<7> 리튬 계열 전지, 그 중에서도 리튬 이온 전지 또는 리튬 이온 폴리머 전지의 음극 활물질로서 주로 탄소 활물질이 사용되고 있다. 이 탄소 활물질은 크게 결정질 탄소 활물질과 비정질 탄소 활물질로 분류된다. 결정질 탄소 활물질로는 천연 흑연이 있으며, 핏치 등을 2000℃ 이상에서 고온 소성함으로써 얻어지는 인조 흑연이 있다. 비정질 탄

소 활물질은 흑연화도가 낮거나 X선 회절에서 거의 회절선이 나타나지 않는 탄소 활물질로서, 석탄계 핏치 또는 석유계 핏치를 소성하여 얻는 이흑연화성 탄소(soft carbon), 페놀 수지 등의 고분자 수지를 소성하여 얻는 난흑연화성 탄소(hard carbon) 등이 있다.

<8> 상기 결정질 탄소 활물질은 우수한 전압 평탄성과 함께 높은 충방전 효율 등의 장점이 있다. 이에 반해 비정질 탄소는 높은 방전 용량을 가지는 것에 반해 비가역 용량도 높아 충방전 효율이 떨어지며 전압평탄성도 우수하지 못한 단점이 있다.

<9> 따라서 결정질 탄소 활물질이 주로 사용되고 있다. 이 활물질을 극판에 충전시킨 후 프레싱(pressing)할 때 무정형의 활물질 입자가 완전 배향함으로써 리튬 이온의 삽입, 탈리가 불리한 기저면(basal plane)이 전해액과 접하게 된다. 또한, 결정질 탄소 활물질은 엣지 부분에 그래펜 시트(graphene sheet)가 잘 발달되어 전해액과의 부반응이 심하므로 높은 초기 충방전 효율이 요구되는 리튬 계열 이차 전지에 적용하기가 어렵다 (Journal of Electrochemical Society 137 (1990) 2009). 특히, 프로필렌 카보네이트계 전해액을 결정질 탄소 활물질에 적용할 경우 이 전해액의 코-인터칼레이션(co-intercalation)으로 결정질 흑연 층이 박리되는 현상이 나타나고, 이로 인해 리튬 이온의 삽입, 탈리가 제대로 이루어질수 없으므로 활물질의 초기 효율 감소 및 전지의 용량이 저하된다.

<10> 이에 따라, 상기 결정질 흑연과 비정질 탄소의 장점들을 모두 이용하기 위하여 두 활물질을 혼합하여 사용하고자 하는 노력이 있었다.

<11> 일본 특허 공개 평 8-180903 호에는 결정질 흑연의 표면에 비정질 탄소 피막을 형성하는 방법이 기술되어 있다. 일본 특허 공개 평 6-36760 호에는 흑연 입자와 비정질 탄소 섬유를 단순하게 혼합하는 방법이 기술되어 있다. 일본 특허 공개 평 6-275270 호

에는 결정질 흑연과 비정질 탄소를 단순하게 혼합한 후, 페놀 수지를 이용하여 상기 혼합물 표면에 비정질 피막을 형성하는 방법이 기술되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 평 6-84516 호에는 흑연 표면에 비정질 코크스(cokes)를 코팅하는 방법이 기술되어 있다. 아울러, 일본 특허 공개 평 5-325948 호에는 결정질 흑연에 비정질 탄소를 전처리 가교 반응을 통하여 비정질 수지탄으로 복합화하는 방법이 기술되어 있다.

<12> 그러나 상기한 방법으로 제조된 활물질은 모두 결정질 흑연과 비정질 탄소의 장점 뿐만 아니라 단점까지 함께 나타나 실용화되기 어려운 단점이 있었다.

<13> 또한, 비정질 탄소 재료의 결정화 향상을 통해 비가역 용량을 줄이는 방법으로서 이종(異種)원소의 첨가 방법이 연구되고 있다. 특히 보론계 화합물을 이용한 결정화도 향상 방법은 일본 특허 공개 평 8-31422 호, 평 9-63584 호, 평 9-63585, 평 8-306359 호 및 평 8-31422 호에 기술되어 있다. 상기 특허에 기술된 방법은 탄소 재료와 보론계 화합물을 여러 형태로 섞어 열처리하는 방법이다.

<14> 그러나 상기 방법들은 최소 2000℃ 이상의 높은 온도에서 열처리하여야 하므로 경제적이지 못하다. 물론, 상기 특허에 기술된 실시예 중에는 그 중에는 천연 흑연에 보론계 수용액을 습윤(wetting)하여 1000℃ 탄화 공정을 통해 전기적 성능을 향상시킨 것도 있다. 이 방법은 보론과 흑연 결정질과의 직접적인 반응을 통해 흑연 표층 구조를 직접 변화시키기 위한 것이다. 그러나 보론계 화합물은 모두 2100℃ 이상에서 휘발하면서 흑연과 화학반응을 일으키는 점을 고려한다면, 상기 방법과 같이 1000℃ 탄화 공정으로 보론과 흑연 결정질과의 반응에 따른 효과를 기대하기는 어렵다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <15> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 충방전시의 부반응을 억제하여 가역 용량이 우수하고, 비가역 용량이 적은 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.
- <16> 본 발명의 다른 목적은 고율 충방전 특성 및 수명 특성이 양호한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 물성을 갖는 활물질을 용이하게 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <18> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하나 이상의 결정질, 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물의 단일 입자를 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 도포되어 있으며, 전이 금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택되는 이종 원소를 포함하는 비정질 탄소계 물질을 포함하는 탄소 셀을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- <19> 본 발명은 또한, 하나 이상의 결정질, 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물의 일차 입자 하나 이상이 조립된 이차 입자를 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 도포되어 있으며, 전이 금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택되는 이종 원소를 포함하는 비정질 탄소계 물질을 포함하는 탄소 셀을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- <20> 본 발명은 또한, 비정질 탄소 전구체와 전이 금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속

으로 이루어진 군에서 선택되는 이종 원소를 포함하는 화합물을 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 유기 용매에 용해, 용융, 연화 또는 분산시켜서 비정질 탄소 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 비정질 탄소 전구체 용액으로 하나 이상의 결정질, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물의 입자를 코팅하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다. 본 제조 방법에 있어서, 상기 코팅 단계와 동시에 입자를 조립하는 단계를 더욱 실시할 수 도 있다.

<21> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<22> 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 결정질, 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물의 표면에 이종(異種) 원소가 첨가된 비정질 탄소계 물질 피막이 형성된 것으로서, 비정질 피막이 비정질 구조와 결정질 구조의 중간상을 갖음에 따라 종래의 비정질 피막만이 형성된 활물질에 비해 용량과 효율이 향상된 활물질이다.

<23> 상기한 물성을 갖는 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 코어가 평균 직경이 다소 큰 단일 입자(monoparticle)로만 형성된 것과, 평균 직경이 작은 일차 입자(primary particle) 하나 이상이 조립된 이차 입자로 형성된 것으로 나눌 수 있다. 본 명세서에서 단일 입자란, 약 15 내지 30 μm 의 큰 평균 직경을 갖는 입자를 말하며, 일차 입자란, 상기 단일 입자보다 작은 평균 직경을 갖는 입자를 말한다. 이러한 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하는 방법을 각각 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<24> 1) 평균 직경이 다소 큰 단일 입자로만 형성된 코어

<25> 평균 직경이 15 내지 30 μm 의 비정질 탄소 전구체를 용매에 용해, 용융, 연화(softening) 또는 분산시킨다. 비정질 탄소 전구체로는 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 석

탄계 오일, 석유계 증질유 또는 페놀 수지, 퓨란 수지 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 보다 고용량이면서 작은 비가역 용량을 나타내도록 석탄계 핏치, 석유계 핏치를 사용하는 것이 바람직하며, 이때 석탄계 핏치 또는 석유계 핏치를 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 등의 유기 용매에 용해, 추출시켜서 얻은 유기 용매 용해성 핏치를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

<26> 상기 비정질 탄소 전구체를 용해, 용융, 연화 또는 분산시키는 용매로는 유기 용매, 무기 용매 등을 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로서 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 벤젠, 메탄올, 에탄올, 헥산, 사이클로헥산 또는 물 등을 사용할 수 있다. 경우에 따라서는 이들의 혼합물을 사용하여도 무방하다.

<27> 이어서, 상기 비정질 탄소 전구체가 포함된 용매에 이종 원소를 포함하는 화합물을 첨가하여 비정질 탄소 전구체 용액을 제조한다. 상기 이종 원소는 물 또는 유기 용매에 용해된 용액 형태로 첨가할 수 도 있다. 상기 이종 원소는 Ni, Co, Fe, Mo 또는 Cr의 전이 금속, B, Al, Ga, Si, Sn, Na 또는 K의 알칼리 금속, 또는 Mg, Ca의 알칼리 토 금속을 포함한다. B를 포함하는 화합물로는 보론산, 산화보론 등을 사용할 수 있으며, Ni을 포함하는 화합물로는 니켈 나이트레이트, 니켈 설페이트, 니켈 아세테이트 등을 사용할 수 있으며, Si을 포함하는 물질로는 실리케이트 등을 사용할 수 있다. 상기 유기 용매로는 상기 이종 원소를 용해시킬 수 있으며, 비정질 탄소 전구체를 포함하는 용매와 서로 혼합되었을 때 상분리를 일으키지 않는 물성의 유기 용매는 어떠한 것도 사용할 수 있다. 그 대표적인 예로는 에탄올, 이소프로필 알콜, 톨루엔, 벤젠, 헥산, 테트라하이드로퓨란 등을 사용할 수 있다.

<28> 상기 비정질 탄소 전구체 용액으로 결정질, 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합

물의 입자를 코팅한다. 상기 결정질 탄소계 물질로는 무정형 또는 판상의 결정질 탄소 입자를 사용할 수 있으며, 그 외에도 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 탄소 입자를 단독 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 물론 이 결정질 탄소로는 천연 흑연, 인조 흑연 모두 사용할 수 있다. 상기 비정질 탄소계 물질로는 코크스(cokes), 이흑연화성 탄소(soft carbon) 및 난흑연화성 탄소(hard carbon)를 사용할 수 있다.

<29> 상기 결정질 탄소계 물질 입자의 평균 크기는 $0.1\sim 35\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 상기 결정질 탄소계 물질 입자의 평균 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 보다 작은 것은 사용이 용이하지 않다. 또한, 결정질 탄소계 물질 입자의 평균 크기가 $35\mu\text{m}$ 보다 큰 입자를 사용하는 경우에는, 조립 공정시 너무 큰 입자가 형성될 수 있고, 이 활물질을 이용하여 극판에 슬러리 코팅을 하면, 극판에 알갱이로 인한 줄이 생기거나 극판 불균일성이 발생하여 전지의 수명 특성을 저하시킬 수 있는 문제점이 있다.

<30> 상기 코팅 단계는 결정질, 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물의 입자를 비정질 탄소 전구체 용액으로 혼합시키거나, 결정질 또는 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물의 입자에 비정질 탄소 전구체 용액을 분무 건조(spray drying)하거나, 분무 열분해(spray pyrolysis)하거나, 냉동 건조(freeze drying)함으로써 실시된다. 코팅 공정이 완료된 입자를 그대로 활물질로 사용할 수도 있으나 탄화 공정을 실시한 후 활물질로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 코팅된 입자 $800\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 에서 탄화시켜 활물질을 제조한다.

<31> 상기 탄화 공정 전에 중합 또는 안정화 단계를 더욱 실시할 수 도 있다. 중합 단계는 일반적으로 고분자를 중합할 수 있는 어떠한 방법을 사용하여 실시할 수 있다. 상기 안정화 단계는 셀을 형성하는 비정질 탄소의 연화점- 100°C ~연화점+ 100°C 에서 실시할

수 있으며, 예를 들면 80~350℃에서 실시할 수 있다. 이와 같이, 중합 또는 안정화 단계를 더욱 실시하면, 리튬 이온의 탄소재로의 인터카레이션 및 디인터카레이션이 더 용이하게 일어날 수 있다.

<32> 상기한 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 단일 입자로 형성된 코어와 이 코어 위에 형성된 탄소 셸로 구성된다. 코어는 결정질, 비정질 또는 이들의 혼합물로 형성되어 있으며, 탄소 셸은 Ni, Co, Fe, Mo 또는 Cr의 전이 금속, B, Al, Ga, Si, Sn, Na 또는 K의 알칼리 금속, 또는 Mg, Ca의 알칼리 토금속의 이종 원소를 포함한다. 본 발명의 음극 활물질에 포함된 이종 원소의 양은 코어 중량의 0.1 내지 25 중량%이다. 이종 원소의 양이 0.1 중량% 미만이면, 이종 원소를 첨가함에 따른 효과가 미미하며, 25 중량%를 초과하면, 활물질과 집전체의 접착력이 저하되므로 바람직하지 않다. 이와 같이, 본 발명의 음극 활물질은 결정질, 비정질 또는 이들의 혼합물 입자 표면에 이종 원소가 첨가된 비정질 탄소가 코팅됨에 따라, 표면이 비정질과 결정질의 중간상을 갖을 수 있다.

<33> 2) 평균 직경이 작은 일차 입자가 조립된 이차 입자로 형성된 코어

<34> 상기 단일 입자로 형성된 음극 활물질의 제조 방법에 있어서, 비정질 탄소 전구체는 상기 단일 입자보다 적은 평균 직경을 갖는 것을 사용하고, 코팅 단계와 동시에 조립 단계를 더욱 실시한다. 코팅 및 조립하는 단계는 결정질, 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물의 입자를 비정질 탄소 전구체 용액으로 혼합 조립(mixing and agglomeration)시키거나, 결정질 또는 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물의 입자에 비정질 탄소 전구체 용액을 분무 건조(spray drying)하거나, 분무 열분해(spray pyrolysis)하거나, 냉동 건조(freeze drying)함으로써 실시된다. 상기 코팅 및 조립 공

정이 진행된다면, 이차 입자가 제조된다. 이 이차 입자는, 코어를 형성하는 입자, 즉 일차 입자들이 조립되어 형성된 입자를 말하며, 이 이차 입자 표면에 비정질 탄소가 코팅된다. 상기 코팅 및 조립 공정 단계에서, 비정질 탄소 전구체 용액은 바인더의 역할도 하며, 이 비정질 탄소 전구체 용액으로 인하여, 일차 입자들이 조립되어 이차 입자가 형성된다. 상기 코팅 방법으로 분무 건조 방법을 실시하면, 구형의 이차 입자가 제조되며, 다른 방법을 사용하면 무정형의 이차 입자가 제조될 수 있다. 이 이차 입자도 상술한 단일 입자로 형성된 음극 활물질의 제조 방법과 동일하게, 탄화 공정, 중합 또는 안정화 단계를 더욱 실시할 수 도 있다.

<35> 이 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 일차 입자들이 조립되어 형성된 이차 입자를 포함하는 코어와 이 코어 위에 형성된 탄소 셸을 포함한다. 상기 코어의 일차 입자는 하나 이상의 결정질, 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 탄소 셸은 비결정질 탄소계 물질을 포함한다. 또한, 상기 비결정질 탄소계 물질은 Ni, Co, Fe, Mo 또는 Cr의 전이 금속, B, Al, Ga, Si, Sn, Na 또는 K의 알칼리 금속, 또는 Mg, Ca의 알칼리 토금속의 이중 원소를 포함한다. 일차 입자와 이차 입자로 형성된 음극 활물질에 포함된 이중 원소의 양은 코어 중량의 0.1 내지 25 중량%이다. 이중 원소의 양이 0.1 중량% 미만이면, 이중 원소를 첨가함에 따른 효과가 미미하며, 25 중량%를 초과하면, 활물질과 집전체의 접착력이 저하되므로 바람직하지 않다.

<36> 상기한 방법으로 제조된 일차 입자들 또는 단일 입자들 사이에는 마이크로포러스 채널(microporous channel)이 형성될 수 있다. 특히 일차 입자가 조립되어 이차 입자를 형성하므로, 일차 입자들 사이에 마이크로포러스 채널이 잘 형성될 수 있다. 본 명세서에서, 마이크로포러스 채널이란, 일차 입자 또는 단일 입자가 구형이외에도 판상, 링편

상 또는 섬유상 등의 다양한 형태를 갖음에 따라, 일차 입자들 또는 단일 입자들 사이에 형성된 공간을 말한다. 본 발명의 음극 활물질은 이러한 마이크로포러스 채널이 형성됨에 따라, 전해액 함침이 용이해질 수 있다. 따라서, 고율 충방전 특성 및 수명 특성이 향상된 전지를 제공할 수 있다.

<37> 본 발명의 두 가지 형태의 음극 활물질의 X-선 회절 분석을 실시한 결과, 활물질 중의 코어의 (002) 플레인 층간 거리(d_{002})는 3.35~3.7 Å 이었다. 또한, 본 발명의 음극 활물질을 시차열 분석을 실시한 결과, 발열 피크가 700℃ 이상에서 1개 이상의 쇼울더(shoulder)를 갖는 것으로 나타났다.

<38> 이와 같이, 본 발명의 음극 활물질은 결정질, 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물 표면에 이중 원소가 첨가된 비정질 탄소계 물질 피막을 형성하고, 탄화하여 제조된 것이다. 이러한 본 발명의 음극 활물질은 비정질 피막의 결정질이 비정질 구조와 결정질 구조의 중간상을 이루므로 비정질 피막만이 형성된 음극 활물질에 비해 용량과 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

<39> 결정질 탄소계 물질과 비정질 탄소계 물질의 장점을 모두 이용하기 위하여, 고분자 재료를 이용하여 흑연 표면에 피막을 형성하거나 또는 조립화를 통해 음극 활물질을 제조하는 방법에 대한 연구가 본 발명자들에 의해 시도되어 왔다. 이 방법은 리튬 이차 전지에서 음극에 주로 사용되는 흑연계 활물질의 리튬 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션 중 전해액과의 분해 반응에 의한 부반응으로 가역 용량이 커지는데 이를 억제하기 위한 방법이다.

<40> 이와 같이, 비정질 피막만 형성된 음극 활물질은 탄화시에 비정질 피막이 흑연층의 영향을 받아 결정질이 증가하면서 비정질 탄소의 단점이 사라지게 되고 완전히 흑연층을

둘러싸게 되어 흑연의 단점도 사라질 수 있다. 따라서, 상기한 방법들은 비정질 피막을 흑연계 활물질 표층에 형성시켜 흑연의 엣지(edge) 부위에서 발생하는 전해액 분해 반응을 억제하여 활물질의 성능을 향상시킬 수 도 있다.

<41> 그러나 흑연 표층에 형성된 비정질 탄소 피막은 코어인 흑연의 부반응을 억제하는 효과는 있지만, 탄화 공정 이후, 형성되는 흑연 결정질을 도포하고 있는 비정질 피막이 완전한 비정질의 성질을 버릴 수는 없으므로 충방전시 약간의 비가역 반응에 참여하게 되는 단점이 있었다. 즉, 비정질 탄소 피막의 자체적인 구조 특성상 불가피하게 갖는 비가역 용량으로 전지 효율 감소를 보일 수 있다. 또한, 피막을 얇게 하여 이런 역효과를 감소시킬 수 도 있지만 피막이 너무 얇은 경우에는 많은 충방전을 통한 흑연의 수축/팽창 과정에서 피막 박리가 일어나 수명 효율을 떨어뜨리는 효과를 보일 수 도 있다.

<42> 본 발명의 음극 활물질은 비정질 피막이 비정질 구조와 결정질 구조의 중간상을 형성함에 따라 비정질 구조의 단점인 비가역 용량을 줄이면서, 결정질 구조가 비정질 피막으로 완전히 둘러싸이게 되므로 결정질 구조의 단점도 제거될 수 있다. 또한, 비정질 피막이 완전한 비정질 구조를 갖지 않음에 따라 비정질 피막의 두께를 어느 정도는 증가시킬 수 있으므로 많은 회수의 충방전에서도 비정질 피막의 박리현상을 감소시킬 수 있다.

<43> 본 발명에서 저온 탄화 공정 이후 형성되는 비정질 피막은 탄소보다 높은 결정화도를 보이기는 하나, 완전한 흑연 결정질은 아니므로, 전해액 분해 반응을 억제하면서 비정질 탄소계 물질이 갖는 비가역 용량이 크고 전압 평탄성이 떨어지는 고유 효과가 감소한다.

<44> [실시예]

- <45> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <46> (실시예 1)
- <47> 석탄계 핏치를 톨루엔으로 처리하여 톨루엔 불용성 성분을 제거하고, 가용성 성분만으로 구성된 톨루엔 가용성 핏치를 제조하였다. 이 톨루엔 가용성 핏치를 톨루엔에 용해하였다. 제조된 가용성 핏치 톨루엔 용액과 보론 트리옥사이드 에탄올 용액을 1 : 30 부피비로 혼합하여 비정질 탄소 전구체 용액을 제조하였다.
- <48> 분말 조립기(Agglomaster AGM-2, Hosokawa Micron사)에 입경이 약 $18\mu\text{m}$ 인 천연 흑연 및 입경이 약 $8\mu\text{m}$ 인 판상 인조 흑연의 3:2 중량비의 혼합물 300g을 투입한 후, 건조하여 결정질 코어를 형성하였다.
- <49> 이어서, 준비해 놓은 비정질 탄소 전구체 용액 500g을 상기 결정질 코어인 흑연 혼합물에 약 13g/min의 속도로 분무 공급하였다. 이때, 천연 흑연 및 인조 흑연의 혼합물과 비정질 탄소 전구체의 중량비는 5:2로 하였다. 이어서 원판 회전수를 500rpm으로 행하여 비정질 탄소 전구체 용액이 코팅된 상태의 천연 흑연 및 판상 흑연 입자들을 회전 원판 상에서 굴리므로써 이 입자들이 다수개 모여 이차 입자를 형성한 후 구형화되도록 하였다. 이와 같이 구형화된 물질을 건조시킨 후 비활성 분위기에서 1000°C 에서 2시간 열처리하여 전지용 활물질을 제조하였다.
- <50> 결합제로서 폴리비닐리덴 플루오라이드를 N-메틸 피롤리돈에 용해시킨 용액에 이 활물질을 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 구리 호일 집전체에 캐스팅하여 음극 극판을 제조하였다. 이 극판을 작용극으로 하고, 리튬 금속 호일을 대극으로 하

며, 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 의 혼합물을 전해액으로 하는 리튬 이차 전지를 제조한 후 그 성능을 테스트하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<51> (실시예 2)

<52> 보론 트리옥사이드 에탄올 용액 대신 테트라에틸 오르토 실리케이트(tetra ethyl ortho silicate)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<53> (실시예 3)

<54> 보론 트리옥사이드 에탄올 용액 대신 Ni 설페이트 에탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<55> (비교예 1)

<56> 석탄계 찌치를 톨루엔으로 처리하여 톨루엔 불용성 성분을 제거하고, 가용성 성분만으로 구성된 톨루엔 가용성 찌치를 제조하였다. 제조된 찌치를 비활성 분위기에서 1000°C 로 탄화하여 비정질 탄소계 물질을 제조하였다. 얻어진 비정질 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<57> (비교예 2)

<58> 천연 흑연 90 중량%에 상기 비교예 1의 방법으로 제조된 비정질 탄소 10 중량%를 혼합하였다. 이 혼합 탄소 물질을 음극 활물질로 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<59> (비교예 3)

<60> 상기 실시예 1에서 코어로 사용한 천연 흑연 및 인조 흑연의 혼합물을 음극 활물질

로 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<61> (비교예 4)

<62> 보론 트리옥사이드 에탄올 용액을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<63> 상기 실시예 1-3 및 비교예 1-4에서 얻어진 리튬 이온 이차 전지의 가역 용량, 비가역 용량, 방전 효율(초기 충전된 용량과 방전된 용량의 비를 나타냄, 방전 용량/충전 용량), 고율 용량(1C) 및 수명(충방전 사이클 100회 후의 용량을 초기 용량에 대한 퍼센트 비율로 나타낸 값)을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<64> 【표 1】

	가역용량 [mAh/g]	비가역 용량 [mAh/g]	방전 효율 [%]	고율 용량(1C) [mAh/g]	수명 [%]
실시예 1	359	31	92	355	80
실시예 2	352	35	91	350	78
실시예 3	352	36	91	349	78
비교예 1	261	84	76	241	72
비교예 2	327	75	81	249	63
비교예 3	335	70	83	265	58
비교예 4	345	42	89	343	78

<65> 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 1-3의 전지의 가역 용량은 비교예 1-4의 전지에 비해 높고, 비가역 용량은 실시예 1-3의 전지가 비교예 1-4의 전지에 비해 낮음을 알 수 있다. 이는 본 발명의 음극 활물질이 이중 원소의 첨가에 의하여 비정질 탄소 셀의 구조가 비정질 구조와 결정질 구조의 중간상을 갖음에 따라 비정질 자체가 갖는 비가역 용량이 줄어드는 효과에 따른 것임을 알 수 있다.

<66> 또한, 표 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 1-3의 전지가 비교예 1-4의 전지에 비해

충방전 효율 역시 우수함을 알 수 있다.

<67> 아울러, 실시예 1-3의 전지가 비교예 1-4의 전지에 비해 고율 용량 및 수명 특성이 우수함을 알 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 전지가 향상된 고율 용량 및 수명 특성을 나타내는 것은 일차 입자들 사이에 형성된 마이크로포러스 채널에 의한 용이한 전해액 침투에도 일부 기인하는 것으로 생각된다.

<68> 아울러, 실시예 1의 음극 활물질을 XPS를 이용하여 시간을 달리하여 스퍼터링(sputtering)하면서 표층에 존재하는 B 원소의 농도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이 방법은 활물질에 스퍼터링을 실시하여, 표면을 깎은 후, 잔존 원소의 양을 분석하는 것이므로, 스퍼터링을 통해 피막의 두께가 얇아지면서 보론의 감소가 일어난다. 이는 보론이 표면에 도포할 경우 스퍼터링을 통해 표면이 깎여나가므로, 표면에 도포된 보론의 양은 점점 감소하게 되는 것이다. 이와 같이 보론이 표층에 고루 분산되면, 이 보론에 의해서 저온 탄화시 바인더 핏치가 비교적 결정질 흑연계에 가까운 결정 구조를 갖도록 발달하게 된다.

<69> 【표 2】

(단위: 원자 농도(atomic concentration at%, Si는 1% 미만으로 제외)

실시예 1	C 1s	B 1s
초기	85.97	1.06
스퍼터링 실시 2분 후	83.79	0.69
스퍼터링 실시 10분 후	84.51	0.34

<70> 상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 방법으로 제조된 활물질은 스퍼터링을 실시할수록 보론의 양이 감소함을 알 수 있다. 이 결과는 스퍼터링으로 인해 표면이 깎

여나갈수록 B의 양이 감소하였으므로, 보론이 표면에 주로 분산되었다는 것을 의미하며, 따라서, 실시예 1의 활물질은 표면에 B가 고루 분산되어 있다 것을 의미한다. 즉, 초기에는 제일 바깥의 표면인 균일하고 매끄러운 피막에서의 B의 농도가 측정된 것이므로, 그 값이 크고, 스퍼터링으로 인해 표면이 깎여나갈수록 피막이 얇아지고 군데군데 흑연 표면이 나타날 수 있으므로 B의 양이 감소하는 것이다.

<71> 활물질의 비결정질 탄소 셀이 결정질 구조와 비정질 구조의 중간상을 갖는 것을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1로 얻어진 활물질의 시차열 분석을 시차열 분석기(TA instrument사)를 이용하여 실시하여 발열 피크를 분석하였다. 또한, 비교예 1-4의 활물질의 시차열 분석도 실시하였다. 시차열 분석 조건은 승온 속도 10 °C/분, 승온 범위 상온~1200°C 및 대기 분위기에서 시차열 분석을 실시한 결과를 도 1(실시예 1), 도 2(비교예 1-3) 및 도 3(비교예 4)에 각각 나타내었다.

<72> 시차열 분석의 결과인 발열 피크가 700°C 이하에서 나타나면, 비정질 탄소를 의미하며, 700°C 이상에서 나타나면 결정질 탄소를 의미한다. 이는 도 1을 보면 명확하게 알 수 있다. 도 1에서, 비정질 탄소만을 사용한 비교예 1의 활물질의 발열 피크를 보면, 700°C 이하에서 발열 피크가 1개 존재한다. 또한, 결정질 흑연과 비정질 탄소를 단순 혼합한 비교예 2의 활물질의 발열 피크를 보면, 700°C 이하에 비정질 피크로 생각되는 피크 한 개와 70 °C 이상에 결정질 피크로 생각되는 피크 한 개가 존재한다. 아울러, 결정질 흑연만을 사용한 비교예 3의 활물질의 발열 피크를 보면 700°C 이상에서 피크 한 개 존재한다.

<73> 도 2에는 보론 옥사이드가 첨가되지 않은 비정질 탄소가 코팅된 결정질 탄소가 구성된 비교예 4의 활물질의 발열 피크를 나타낸 것이다. 도 2에 보면, 비정질 탄소와 결

정질 흑연이 단순 혼합된 도 1의 비교예 2의 발열 피크와는 달리, 비정질 피크로 생각되는 700℃ 이하의 피크가 결정질 피크로 생각되는 700℃ 이상의 피크 쪽으로 이동(shift)된 것을 알 수 있다.

<74> 이에 대하여, 실시예 1의 발열 피크를 나타낸 도 3을 보면, 보론 옥사이드가 첨가되지 않은 비교예 4의 활물질의 발열 피크와는 다른 양상을 나타냄을 알 수 있다. 도 3의 발열 피크는, 비정질 피크로 생각되는 700℃ 이하의 피크가 거의 나타나지 않으면서, 약 700~900℃의 범위에 걸쳐 쇼울더(shoulder)를 나타냄을 알 수 있다. 즉, 비정질의 구조 발달로 인해, 비정질 피크로 생각되는 700℃ 이하의 피크가 결정질 피크로 생각되는 700℃ 이상의 피크쪽으로 이동하면서 비정질 발열 피크가 결정성 흑연 발열 피크와 합쳐진 것으로 생각된다. 이는 본 발명의 활물질의 비정질 탄소 셀이 비정질 구조와 결정질 구조의 중간상을 갖고 있다는 것을 의미한다. 따라서 존재하는 비정질 피막을 이종원소의 첨가에 의하여 결정질 구조로 발달하였으나 흑연과 같은 완전한 결정질 구조가 아니므로 흑연의 부반응을 억제하는 한편 비정질 자체가 갖는 비가역용량을 줄이는 효과를 갖을 수 있다.

【발명의 효과】

<75> 상술한 바와 같이, 본 발명의 음극 활물질은 이중 원소가 첨가된 비정질 탄소로 결정질, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물을 코팅함으로써, 전압 평탄성이 우수하며, 가역 용량 및 비가역 용량이 우수하고, 마이크로포러스 채널을 형성함으로써 전해액의 함침이 용이하여 고율 충방전 특성이 우수한 전지를 제공할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

하나 이상의 결정질 또는 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물을 포함하는 코어 ; 및

상기 코어 위에 도포되어 있으며, 전이 금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택되는 이종 원소를 포함하는 비정질 탄소계 물질을 포함하는 탄소 셀을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질은 시차열 분석 발열 피크가 700℃ 이상에서 1 개 이상의 쇼울더를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Ni, Co, Fe, Mo 및 Cr으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 상기 알칼리 금속은 B, Al, Ga, Si, Sn, Na 및 K으로 이루어진 군에서 선택되는 것이며, 상기 알칼리 토금속은 Mg 및 Ca으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 이종 원소의 양은 코어 중량의 0.1 내지 25 중량%인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 코어는 X-선 회절 분석시 (002) 플레인 층간 거리(d_{002})가 3.35-3.7Å인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 6】

하나 이상의 결정질 또는 비정질 탄소계 물질 또는 이들의 혼합물의 일차 입자 하나 이상이 조립된 이차 입자를 포함하는 코어; 및

상기 코어 위에 도포되어 있으며, 전이 금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택되는 이종 원소를 포함하는 비정질 탄소계 물질을 포함하는 탄소 셀을 포함하는 이차 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 음극 활물질은 시차열 분석 발열 피크가 700℃ 이상에서 1 개 이상의 쇼울더를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 8】

제 6 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Ni, Co, Fe, Mo 및 Cr으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 상기 알칼리 금속은 B, Al, Ga, Si, Sn, Na 및 K로 이루어진 군에서 선택되는 것이며, 상기 알칼리 토금속은 Mg 및 Ca으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 9】

제 6 항에 있어서, 상기 이종 원소의 양은 코어 중량의 0.1 내지 25%인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 10】

제 6 항에 있어서, 상기 코어는 X-선 회절 분석시 (002) 플레인 층간 거리(d_{002})가 3.35-3.7Å인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 11】

비정질 탄소 전구체와 전이 금속, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택되는 이종 원소를 포함하는 화합물을 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 유기 용매에 용해, 용융, 연화 또는 분산시켜서 비정질 탄소 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 비정질 탄소 전구체 용액으로 하나 이상의 결정질, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물의 입자를 코팅하는 단계를 포함하는

를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서, 상기 코팅 단계와 동시에 입자 조립 단계를 더욱 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 상기 코팅 및 조립 단계는 상기 코어를 비정질 탄소 전구체 용액으로 혼합 조립시키거나, 상기 코어를 비정질 탄소 전구체 용액을 분무 건조시키거나, 분무 열분해시키거나 또는 냉동 건조시켜 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 14】

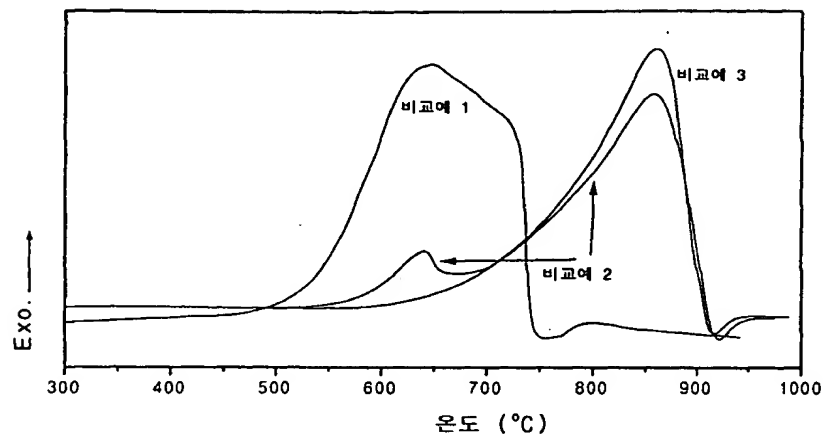
제 11 항에 있어서, 상기 탄화 단계는 800~1500℃에서 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 15】

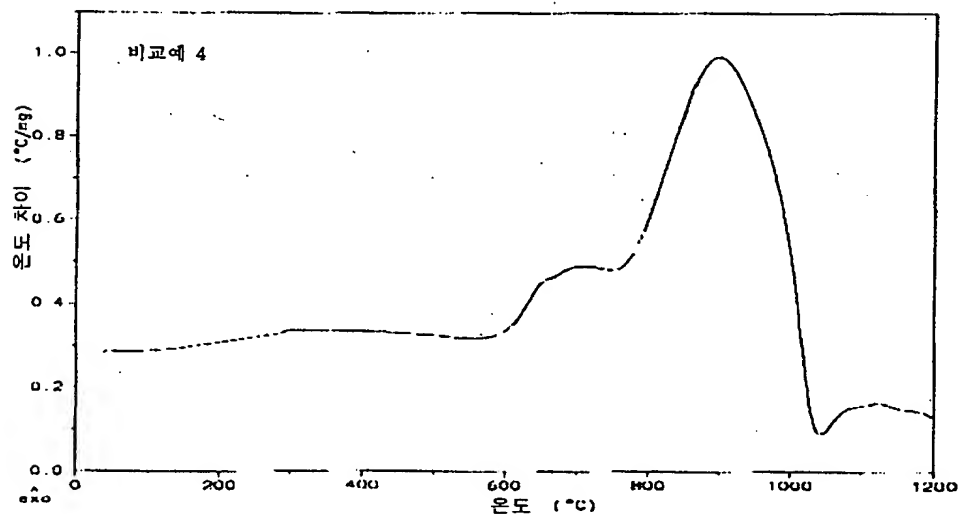
제 11 항에 있어서, 상기 탄화 단계 전에 중합 혹은 안정화 단계를 더욱 실시하는 제조 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

